

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-286033

(43)Date of publication of application : 01.11.1996

(51)Int.Cl.

G02B 5/22
C09K 11/06
H05B 33/00
// F21V 9/00

(21)Application number : 08-023609

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1996

(72)Inventor : SAKAEDA NOBORU
IKEDA HIDEJI
TSUCHIYA JUN

(30)Priority

Priority number : 07 23795 Priority date : 13.02.1995 Priority country : JP

(54) RED FLUORESCENCE CONVERSION FILM AND RED LIGHT EMITTING ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the conversion film with which the color of emitted light from a blue light-emitting organic electroluminescent element can be converted into red light with high efficiency by forming the conversion film from a material obtained through dispersing a rhodamine fluorescent pigment and another specific fluorescent pigment into a light-transmissive medium.

CONSTITUTION: This conversion film consists of a material obtained by dispersing a rhodamine fluorescent pigment A and another fluorescent pigment B which has an absorption band in a blue color region and by which energy transfer or reabsorption to or in the rhodamine based fluorescent pigment A is induced, into a light-transmissive medium. Preferably, the fluorescent pigment B has an absorption band in a $\leq 520\text{nm}$ blue color region and $\geq 1.00\text{OD}$ absorbance at 420 to 490nm and also, the conversion film consists of a material obtained by dispersing the rhodamine fluorescent pigment A and a naphthalimide or coumarin fluorescent pigment or the like used as the fluorescent pigment B in a light-transmissive medium and further, the rhodamine fluorescent pigment A contains a mixture of basic violet 11 and rhodamine 6G.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3037610

[Date of registration] 25.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-286033

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/22			G 0 2 B 5/22	
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/00			H 0 5 B 33/00	
// F 2 1 V 9/00			F 2 1 V 9/00	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-23609	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月9日	(72) 発明者	栄田 暢 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-23795	(72) 発明者	池田 秀嗣 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)2月13日	(72) 発明者	土屋 潤 千葉県市原市姉崎海岸2番地1 出光興産株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 赤色蛍光変換膜及びそれを用いた赤色発光素子

(57) 【要約】

【課題】 青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子の発光色を高い変換効率で赤色光に変換できる赤色蛍光変換膜、及び安価で小型化、薄肉化が可能な赤色発光素子を提供すること。

【解決手段】 (a) ローダミン系蛍光顔料と、(b) 青色領域に吸収を有し且つ該ローダミン系蛍光顔料へのエネルギー移動又は再吸収を誘起する蛍光顔料と、を光透過性媒体に分散したものからなる赤色蛍光変換膜である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ローダミン系蛍光顔料と、(b) 青色領域に吸収を有し且つ該ローダミン系蛍光顔料へのエネルギー移動又は再吸収を誘起する蛍光顔料と、を光透過性媒体に分散したものからなる赤色蛍光変換膜。

【請求項2】 (b) 蛍光顔料が、520nm以下の青色領域に吸収を有し、且つ、420～490nmにOD1.0以上の吸収を有することを特徴とする請求項1記載の赤色蛍光変換膜。

【請求項3】 ローダミン系蛍光顔料とナフタルイミド系蛍光顔料とを光透過性媒体に分散したものからなる請求項1又は2記載の赤色蛍光変換膜。

【請求項4】 ローダミン系蛍光顔料とクマリン系蛍光顔料とを光透過性媒体に分散したものからなる請求項1又は2記載の赤色蛍光変換膜。

【請求項5】 (a) ローダミン系蛍光顔料が、ベシックバイオレット11とローダミン6Gとの混合物を含有するものである請求項1～4のいずれかに記載の赤色蛍光変換膜。

【請求項6】 ナフタルイミド系蛍光顔料が、ソルベントイエロー116とソルベントイエロー44との混合物を含有するものである請求項3記載の赤色蛍光変換膜。

【請求項7】 クマリン系蛍光顔料が、クマリン6又はクマリン7を含有するものである請求項4記載の赤色蛍光変換膜。

【請求項8】 光透過性媒体が印刷用メジウムである請求項1～4のいずれかに記載の赤色蛍光変換膜。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の赤色蛍光変換膜と発光素子部とからなる赤色発光素子。

【請求項10】 発光素子部が青色発光有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項9記載の赤色発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は赤色蛍光変換膜及びそれを用いた赤色発光素子に関し、さらに詳しくは、青色発光有機エレクトロルミネッセンス（以下、ELと略記する）素子の発光色を33%以上の高い変換効率で赤色光に変換できる赤色蛍光変換膜、及びこのものと発光素子部とからなり、高い変換効率で赤色光を発生し、かつ安価で小型化、薄肉化が可能な赤色発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は、印加電圧を大

幅に低くしうるために、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。ディスプレイ素子として、上記有機EL素子の用途を広げるためには、ブラウン管(CRT)や液晶表示装置(LCD)の例でみられるように、多色化が必要なことは明白である。

【0003】従来、EL素子を用いて多色表示装置を作製する方法としては、例えば(1)赤(R)、緑(G)、青(B)の三原色で発光するEL材料をマトリックス状に配置する方法(特開昭57-157487号公報、特開昭58-147989号公報、特開平3-214593号公報など)、(2)白色で発光するEL素子とカラーフィルターを組み合わせRGBの三原色を取り出す方法(特開平1-315988号公報、特開平2-273496号公報、特開平3-194895号公報など)、(3)青色で発光するEL素子と蛍光変換膜とを組み合わせRGBの三原色に変換する方法(特開平3-152897号公報)などが知られている。

【0004】しかしながら、上記(1)の方法は、三種の発光材料を高精細にマトリックス状に配置しなければならないために、技術的に困難で、安価に製造することができない上、三種の発光材料の寿命が一般に異なることが多いために、時間とともに色度がずれてしまうなどの欠点を有している。また、(2)の方法は、白色で発光するEL素子の出力光の一部分をカラーフィルターで取り出して利用するものであるから、EL光の利用効率、すなわち変換効率が低いという欠点がある。例えば、白色EL光が単純に強度の等しいRGB三原色からなっていて、これから赤色をカラーフィルターを用いて取り出すものとする、最高で33%の変換効率しか得られない。実際には、発光スペクトルや視感度などを考慮すると、これよりもかなり低い変換効率しか得られない。これらに対し、(3)の方法においては、RGBの三原色がそれぞれ33%以上の変換効率で得られれば、上記(2)の方法よりも優れた方法となる。

【0005】ところで、EL素子に蛍光変換膜を積層方向に配置して、EL発光色の色調を多様に変化させる方法は公知である(特公昭63-18319号公報、特開平3-152897号公報)。RGBのうち青は有機EL素子自体が出しているのをそれを利用すればよい。この場合、強い変換効率を記述すれば100%となる。また、緑に関しては、特開平3-152897号公報に開示されているように、クマリン153を用いて80%の変換効率で得られている。ところが、EL素子の青色光を33%以上の変換効率で赤色に変換する方法はこれまで知られていない。例えば、特公平5-32879号公報や特公平5-33514号公報に開示されているように、青緑発光無機EL素子の発光層中に赤色蛍光色素であるローダミンを分散させたものでは発光色が白色になり、赤色発光は得られない。さらに、青緑発光無機EL素子の外側にローダミンBからなる蛍光変換膜を取り

付けたもの（実開昭 63-77299 号公報）、あるいはピンク系蛍光顔料（シンロイヒ社製 FA001）からなる蛍光変換膜を取り付けたもの（特開平 6-163159 号公報）でも発光色は白色であり、赤色発光は得られていない。また、青色発光有機 EL 素子にフェノキサゾン 9 からなる蛍光変換膜と色度調整用カラーフィルターを取り付けた場合は（特開平 3-152897 号公報）、色度 $x=0.62$, $y=0.33$ の赤色光が得られるものの、変換光は明所可視程度の弱いものであり、変換効率は極めて低い。

【0006】また、特開平 2-158091 号公報においては、主刺激波長が 440nm から 560nm であり、且つ、その主発光波長が 510nm から 650nm である蛍光性物質が記載されているが、この蛍光性物質は少なくとも青色光をカット（遮断）できるような吸収を有しないので、結果的には、白色光しか得られていない。さらに、特開昭 60-220597 号公報においても、ピーク波長 460~520nm の光を吸収して、ピーク波長 590~610nm の範囲内で発光する波長変換蛍光体が記載されているが、選択的に 460~520nm の青色光をカットできるような蛍光体を使用しておらず、選択的に赤色光を得ることはできない。このように、一般にローダミン系蛍光顔料やフェノキサゾン系蛍光顔料に代表される赤色蛍光顔料は、青色領域に吸収をもたないので、これらのみを赤色蛍光変換膜に用いても、元の青色光が十分にカットできず、変換光である赤色と混ざり、結局選択的に赤色光が得られない。また、このような赤色蛍光変換膜に、青色光をカットするために、色度調整用カラーフィルターを重ねると赤色変換効率が低下するのを免れない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術がもつ欠点を克服し、青色発光有機 EL 素子の発光色を 33% 以上の高い変換効率で赤色光に変換できる赤色蛍光変換膜、及びこの赤色蛍光変換膜を用いた安価で小型化、薄肉化が可能な赤色発光素子を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ローダミン系蛍光顔料に、青色光を十分にカットできるように青色領域に吸収をもち、かつ該ローダミン系蛍光顔料への効果的なエネルギー移動又は再吸収を起こさせるような蛍光顔料を混合し、これを光透過性媒体に分散したのからなる蛍光変換膜が、有機 EL 素子からの青色発光を 33% 以上の高い変換効率で赤色光に変換しうることを、そしてこの赤色蛍光変換膜と発光素子部とからなる素子は、高変換効率で赤色光を発生し、かつ安価で小型化、薄肉化が可能であることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】すなわち、本発明は、(a) ローダミン系蛍光顔料と、(b) 青色領域に吸収を有し且つ該ローダミン系蛍光顔料へのエネルギー移動又は再吸収を誘起する蛍光顔料と、を光透過性媒体に分散したのからなる赤色蛍光変換膜、並びに、該赤色蛍光変換膜と発光素子部とからなる赤色発光素子を提供するものである。このような本発明の赤色蛍光変換膜は、ローダミン系蛍光顔料と、ナフタルイミド系又はクマリン系等の蛍光顔料とを、光透過性媒体に分散したのからなることが好ましく、ローダミン系蛍光顔料のみ、又はナフタルイミド系蛍光顔料若しくはクマリン系蛍光顔料のみを光透過性媒体に分散したのからなる蛍光変換膜では、33% 以上の高い変換効率が得られないか、又は赤色の透過光が得られない。

【0010】

【発明の実施の形態】具体的には、青色光をカットできるように青色領域に吸収を有し、且つローダミン系蛍光顔料へのエネルギー移動又は再吸収を誘起する蛍光顔料は、520nm 以下の青色領域に吸収を有し、420~490nm に OD1.0 以上の吸収を有することが好ましく、このような蛍光顔料によって青色光を十分にカットできる。また、(a) 成分であるローダミン系蛍光顔料は、450~610nm に吸収を有し、上記 (b) 成分である蛍光顔料と吸収領域が一部交わっているため、

(b) 蛍光顔料からの効果的なエネルギー移動が可能となる。あるいは又、(a) ローダミン系蛍光顔料は、

(b) 蛍光顔料からの蛍光を再吸収することも可能である。そして、(a) ローダミン系蛍光顔料は、600nm 以上の赤色の蛍光を発するものである。上記のように蛍光顔料を組み合わせ、光透過性媒体に分散したのからなる蛍光変換膜は、有機 EL 素子からの青色光を高い変換効率（33% 以上）で赤色光に変換するため、赤色発光を得ることができる。

【0011】ところが、例えばローダミン系蛍光顔料のみを光透過性媒体に分散したのからなる蛍光変換膜では、有機 EL 素子からの青色光を十分にカットできないため、赤色の変換光に青色光が混ざり、その結果選択的に赤色光は得られない。そして、これに青色をカットするための色度調整用カラーフィルターを重ねると赤色変換光は得られるものの、変換効率は 33% 未満と低い（比較例 1 及び 2 参照）。一方、ナフタルイミド系蛍光顔料のみ又はクマリン系蛍光顔料のみを光透過性媒体に分散したのからなる蛍光変換膜は、赤色系の蛍光顔料を含んでいないため、変換光は緑色になり、赤色光は得られない。本発明でいう赤色光の CIE 座標上での色度を図 1 に示す。

【0012】本発明の赤色蛍光変換膜に用いられる

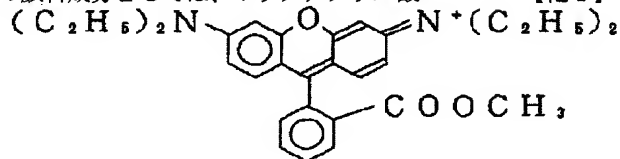
(a) ローダミン系蛍光顔料とは、ローダミン色素を少なくとも一種含有する蛍光顔料のことであり、具体的にはローダミン 6G、ローダミン B、ローダミン 3B、ロ

ーダミン101, ローダミン110, ベーシックバイオレット11, スルホローダミン101などを挙げることができる。なお、各顔料中の色素の割合は好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは1.0~7.0重量%の範囲である。この色素の割合が0.1重量%未満では、発色が充分でなく、10重量%を越えると色素同士の会合による濃度消失によって、蛍光性が低下してしまう。また、色素以外の顔料成分としては、ポリメタクリル酸エ

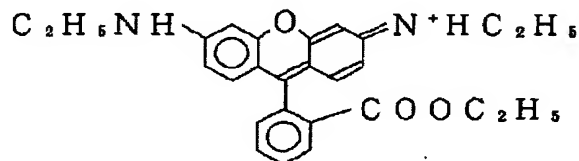
ステル, ポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニル酢酸ビニル共重合体, アルキッド樹脂, 芳香族スルホンアミド樹脂, エリア樹脂, メラミン樹脂, ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。但し、光透過性媒体に対して、上記割合で直接色素のみを分散させてもよい。ローダミン色素の構造式の例を次に示す。

【0013】

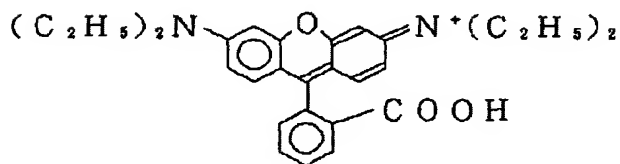
【化1】

・ 1/2 ZnCl₄²⁻

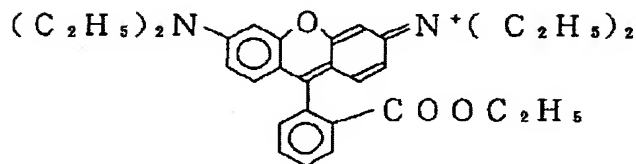
【ベーシックバイオレット11】

・ Cl⁻

【ベーシックレッド1】

・ Cl⁻

【ローダミンB】

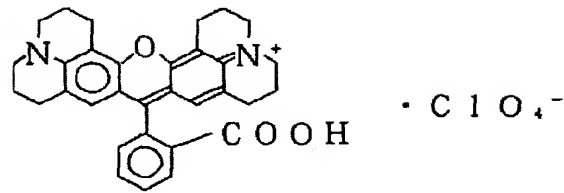
・ Cl⁻

【ローダミン3B】

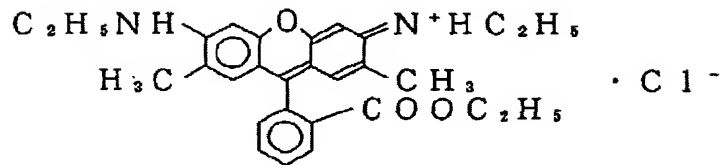
40

【0014】

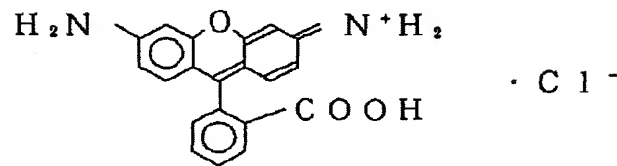
【化2】



〔ローダミン101〕



〔ローダミン6G〕



〔ローダミン110〕

30

【0015】これらのローダミン色素は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上混合して用いてもよいが、ベーシックバイオレット11とローダミン6Gとの混合物が好適である。

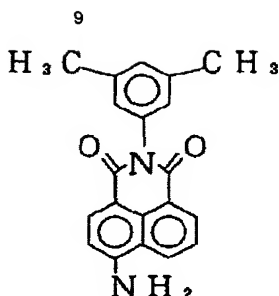
【0016】一方、ナフタルイミド系蛍光顔料とは、ナフタルイミド色素を少なくとも一種含有する蛍光顔料のことであり、具体的にはソルベントイエロー44、ソルベントイエロー116などを挙げることができる。なお、各顔料中の色素の割合は好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは1.0~7.0重量%の範囲である。この色素の割合が0.1重量%未満では、発色が充分でな

40

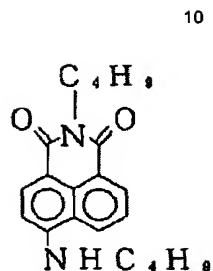
く、10重量%を越えると色素同士の会合による濃度消失によって、蛍光性が低下してしまう。また、色素以外の顔料成分としては、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、エリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。但し、光透過性媒体に対して、上記割合で直接色素のみを分散させてもよい。ナフタルイミド色素の構造式の例を次に示す。

【0017】

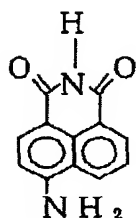
【化3】



〔ソルベントイエロー 44〕

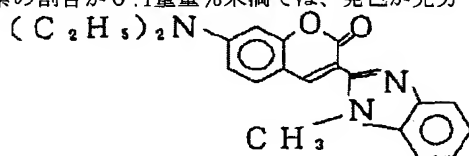


〔ソルベントイエロー 116〕



【0018】これらのナフタリイミド色素は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよいが、ソルベントイエロー116とソルベントイエロー44との混合物が好適である。

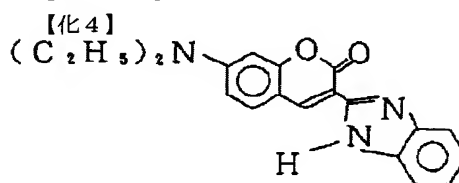
【0019】また、クマリン系蛍光顔料とは、クマリン色素を少なくとも一種含有する蛍光顔料のことであり、具体的にはクマリン153、クマリン6、クマリン7、クマリン30、ベシシックイエロー51等が挙げられる。なお、各顔料中の色素の割合は好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは1.0~7.0重量%の範囲である。この色素の割合が0.1重量%未満では、発色が充分



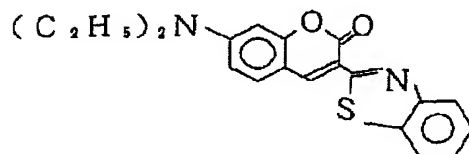
〔クマリン 30〕

でなく、10重量%を越えると色素同士の会合による濃度消失によって、蛍光性が低下してしまう。色素以外の顔料成分としては、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、エリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。但し、光透過性媒体に対して、上記割合で直接色素のみを分散させてもよい。クマリン色素の構造式の例を次に示す。

【0020】

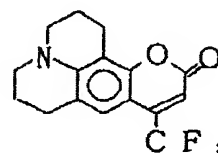


〔クマリン 7〕



〔クマリン 6〕

【0021】これらのクマリン色素は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよいが、モル吸光係数の大きいクマリン6、クマリン7が好適である。



〔クマリン 153〕

【0022】本発明の赤色蛍光変換膜に用いられる光透過性媒体については、光透過性を有し、かつ製膜性を有するものであればよく、特に制限されず、例えば高分子化合物や無機ガラス、さらには印刷用メジウムなどが用

いられる。ここで、高分子化合物としては、例えばポリビニルピロリジノン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセテート、ポリ塩化ビニル、ポリブテン、ポリエチレングリコール及びこれらの共重合体などが挙げられる。また、フォトレジスト等の感光性樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂も挙げられる。また、無機ガラスとしては、例えばホウ酸ガラスやシリカガラスなどが挙げられる。本発明においては、これらの光透過性媒体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、上記光透過性媒体の中で、印刷用メジウムが好適である。例えばポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂を溶剤に溶解した光透過性の印刷用メジウムが好ましい。

【0023】本発明の赤色蛍光変換膜は、主に(a)及び(b)成分の蛍光顔料と光透過性媒体とから構成されるが、蛍光顔料は変換膜中に、5～80重量%の割合で分散させるのが好ましい。この量が、5重量%未満では、所望の赤色光が得られるのに必要な色素濃度が不足するので、交換膜の膜厚を極端に厚く(100 μ m以上)しなければならず、均一な膜を得ることが困難となる。一方、80重量%を越えると、製膜性が悪く、機械的に脆い膜となってしまう。従って、赤色純度と製膜性の面からは、上記蛍光顔料の光透過性媒体に対するより好ましい分散量は、10～60重量%の範囲である。

【0024】本発明で用いられる(a)ローダミン系蛍光顔料と(b)ナフタルイミド系又はクマリン系等の蛍光顔料との重量比は、蛍光顔料の種類にもよるが、20:1～1:20の範囲にあることが好ましい。ここで、(a)ローダミン系蛍光顔料の重量比が大きくなり、上記範囲を越えると、青色光をカットする(b)蛍光顔料の量が少なくなり、有機EL素子からの青色光を十分にカットできなくなるため、所望の赤色光が得られなくなる。即ち、青色光の領域である420～490nmにおける吸光度(OD)が1.0未満になると、青色光の漏れが大きくなるため、所望の赤色光を得るのが困難となる。一方、(a)ローダミン系蛍光顔料の重量比が小さくなり、上記範囲を逸脱すると、青色光をカットする(b)蛍光顔料からのエネルギー移動又は蛍光の再吸収が不十分となり、所望の赤色光を効率よく得ることが困難となる。従って、赤色純度と変換効率の面からは、(a)ローダミン系蛍光顔料と、青色光をカットする(b)青色領域に吸収を有する蛍光顔料とのより好ましい重量比は、10:1～1:10の範囲である。

【0025】本発明の赤色蛍光変換膜を製造する方法については特に制限はなく、様々な方法を用いることができる。例えば光透過性媒体に、(a)ローダミン系蛍光顔料及び(b)ナフタルイミド系又はクマリン系の蛍光顔料を混合及び分散したのち、これをキャスト法、スピンコート法、印刷法、バーコート法、押出し成

形法、ロール成形法、プレス法、スプレー法、ロールコート法などの方法を用いて製膜することにより、所望の赤色蛍光変換膜が得られる。これらの製膜方法において有機溶媒を用いる場合には、該有機溶媒としては、例えばジクロロメタン; 1, 2-ジクロロエタン; クロロホルム; アセトン; シクロヘキサノン; トルエン; ベンゼン; キシレン; N, N-ジメチルホルムアミド; ジメチルスルホキシド; 1, 2-ジメトキシエタン; ジエチレングリコールジメチルエーテル; N-メチルピリドン; エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ); エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ); エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(エチルセロソルブアセテート)などを用いることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。例えば、キャスト法で製膜する場合には、上記溶媒の中から適当なものを選び、これに蛍光顔料と光透過性媒体を溶かして得られた溶液を、ガラス基板などの基板上に静かにたらし、溶媒を徐々に蒸発させることにより、薄膜状の赤色蛍光変換膜を得ることができる。

【0026】次に、本発明の赤色発光素子は、上記赤色蛍光変換膜と発光素子部とからなるものであって、該発光素子部としては、青色発光有機EL素子が好ましく用いられる。この青色発光有機EL素子は、例えば特開平3-47890号公報、特開平3-231970号公報、特開平5-17765号公報、特開平5-135878号公報、特開平5-140145号公報、特開平5-247458号公報、特開平5-247459号公報、特開平6-100857号公報、特開平6-132080号公報などに開示されている方法に従って作製することができる。一例を挙げると、インジウムチンオキシド(以下、ITOと略記する)電極を製膜したガラス基板からなる透明支持基板に、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(3-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル(TPD), 4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB), トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)及びマグネシウム-銀電極を順次真空蒸着し、積層させることによって青色発光有機EL素子を得ることができる(製造例1参照)。本発明の赤色発光素子の作製において、発光素子部と赤色蛍光変換膜とを密着させる場合には、光の散乱を防ぎ変換効率を高めるために、それぞれの膜の間には上記光透過性媒体のような空気に比べて屈折率の大きいものが好ましく用いられる。簡易的には、フロリナートなどの不活性液体を挟み込むこともできる(実施例1及び2参照)。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例1 青色発光有機EL素子の作製

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITO電極を100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板をイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄したのち、純水で5分間洗浄し、再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。次いでこの透明支持基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱用ボートに4, 4'-ビス(N-フェニル-N-(3-メチルフェニル)アミノ)ビフェニル(TPD)を200mg入れ、他のモリブデン製抵抗加熱用ボートに4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)及びトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)を200mg入れて真空チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで減圧した。TPD入りのボートを215~220℃まで加熱し、TPDを0.1~0.3nm/秒の蒸着速度で基板上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を製膜した。このときの基板温度は室温であった。得られた正孔注入層を真空チャンバーから取り出すことなく、この上にDPVBiをボート温度250℃、蒸着速度0.1~0.2nm/秒で基板上に堆積させ、膜厚40nmの発光層を製膜した。次いで、Alqをボート温度250℃、蒸着速度0.1~0.3nm/秒でさらに堆積させ、膜厚20nmの電子輸送層を製膜した。これを真空チャンバーから取り出し、電子輸送層側にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次いで、タングステンバスケットに銀ワイヤー0.5gを入れ、モリブデン製ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、真空チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで減圧し、銀(蒸着速度、0.1nm/秒)とマグネシウム(蒸着速度、0.8nm/秒)を同時に蒸着し、陰電極を製膜して青色発光有機EL素子を作製した。この有機EL素子の発光スペクトルを図2に示す。

【0028】製造例2 色度調製用カラーフィルターの作製

色度調製用カラーフィルターとして、赤色カラーレジスト(富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製:CR-2000)をガラス基板上にスピンコートし、80℃オープンで乾燥後、さらに200℃オープンで硬化させたものを作製した。この膜の厚さは、表面粗さ計により2.3μmであり、その透過スペクトルを図3に示す。

【0029】実施例1

ベンゾグアナミン樹脂に対し、ソルベントイエロー116を2重量%、ソルベントイエロー44を6重量%含むナフタリイミド系蛍光顔料0.12グラム、及びベンゾグアナミン樹脂に対し、ベシックバイオレット11を2重量%、ローダミン6Gを2重量%含むローダミン系蛍光顔料0.2グラムを、印刷用メジウムとしてポリ塩化ビニル樹脂(分子量20,000)をシクロヘキサノンに溶かしたインキ2グラム(固形分40重量%)に溶解し、

バーコート膜を作製して赤色蛍光変換膜とした。この厚さはマイクロメータにより測定したところ、36μmであった。次に、製造例1で得られた青色発光有機EL素子(色度 $x=0.16$, $y=0.15$, 青色)を電圧7V、電流密度4.2mA/cm²の条件で発光させ、これに上記赤色蛍光変換膜をフロリナート液を挟んで密着させて、赤色発光素子とした。輝度計(ミノルタ社製,CS-100)により出力光を測定したところ、赤色蛍光変換膜を重ねる前の青色光の輝度が100cd/m²であったのに対し、色度 $x=0.59$, $y=0.34$ の赤色光が34cd/m²の輝度で得られた。変換効率は34%であった。ここで得られた赤色光の発光スペクトルを図4に示す。

【0030】なお、ここで用いた赤色蛍光変換膜の吸収スペクトルを、図5に示す。これより、ナフタリイミド系蛍光顔料に対応する吸収スペクトルにおいて、青色領域に吸収、即ち、520nm以下に吸収を有し、且つ420~490nmにOD1.0以上の吸光度を有していることから、有機EL素子の青色光を充分カットしていることがわかる。さらに、ローダミン系蛍光顔料に対する吸収スペクトルと交わって効果的なエネルギー移動、又は、ローダミン系蛍光顔料にナフタリイミド系蛍光顔料の発光を再吸収させていることがわかる。

【0031】実施例2

ベンゾグアナミン樹脂に対し、ベシックバイオレット11を1重量%、ベシックレッド1を1重量%含むローダミン系蛍光顔料1.3グラム、及びソルベントイエロー116を20ミリグラム、ソルベントイエロー44を20ミリグラムを、印刷用メジウムとしてポリ塩化ビニル樹脂(分子量20,000)をシクロヘキサノンに溶かしたインキ2.3グラム(固形分40重量%)に溶解し、バーコート膜を作製して赤色蛍光変換膜とした。この膜の厚さはマイクロメータにより測定したところ、60μmであった。次に、製造例1で得られた青色発光有機EL素子(色度 $x=0.16$, $y=0.15$, 青色)を電圧7V、電流密度4.2mA/cm²の条件で発光させ、これに上記赤色蛍光変換膜をフロリナート液を挟んで密着させて、赤色発光素子とした。輝度計(ミノルタ社製,CS-100)により出力光を測定したところ、赤色蛍光変換膜を重ねる前の青色光の輝度が100cd/m²であったのに対し、色度 $x=0.60$, $y=0.33$ の赤色光が33cd/m²の輝度で得られた。変換効率は33%であった。なお、ここで用いた赤色蛍光変換膜の吸収スペクトルは、図5と同様であった。

【0032】実施例3

ベンゾグアナミン樹脂に対し、クマリン6を5重量%含むクマリン系蛍光顔料0.12グラム、及び実施例1と同一のローダミン系蛍光顔料0.2グラムを、印刷用メジウムとしてポリエステル樹脂(分子量40,000)をエチルセロソルブアセートに溶かしたインキ2グラム(固

形分40重量%)に溶解し、バーコート膜を作製して赤色蛍光変換膜とした。この膜の厚さはマイクロメータにより測定したところ、35 μ mであった。次に、製造例1で得られた青色発光有機EL素子(色度 $x=0.16$, $y=0.15$, 青色)を電圧7V, 電流密度4.2mA/cm²の条件で発光させ、これに上記赤色蛍光変換膜をフロリナート液を挟んで密着させて、赤色発光素子とした。輝度計(ミノルタ社製, CS-100)により出力光を測定したところ、赤色蛍光変換膜を重ねる前の青色光の輝度が100cd/m²であったのに対し、色度 $x=0.60$, $y=0.32$ の赤色光が33cd/m²の輝度で得られた。変換効率は33%であった。なお、ここで用いた赤色蛍光変換膜の吸収スペクトルは、図6に示す。これより、クマリン系蛍光顔料に対応する吸収スペクトルが、青色領域に吸収、即ち、520nm以下に吸収を有し、且つ420~490nmにOD1.0以上の吸光度を有していることから、有機EL素子の青色光を充分カットしていることがわかる。さらに、ローダミン系蛍光顔料に対する吸収スペクトルと交わって効果的なエネルギー移動、又は、ローダミン系蛍光顔料にクマリン系蛍光顔料の発光を再吸収させていることがわかる。

【0033】実施例4

実施例2で用いたローダミン系蛍光顔料が1.3グラム及びクマリン7が30ミリグラムを、印刷用メジウムとしてポリエステル樹脂(分子量40,000)をエチルセロソルブアセテートに溶かしたインキ2.3グラム(固形分40重量%)に溶解し、バーコート膜を作製して赤色蛍光変換膜とした。この膜の厚さはマイクロメータにより測定したところ、45 μ mであった。次に、製造例1で得られた青色発光有機EL素子(色度 $x=0.16$, $y=0.15$, 青色)を電圧7V, 電流密度4.2mA/cm²の条件で発光させ、これに上記赤色蛍光変換膜をフロリナート液を挟んで密着させて、赤色発光素子とした。輝度計(ミノルタ社製, CS-100)により出力光を測定したところ、赤色蛍光変換膜を重ねる前の青色光の輝度が100cd/m²であったのに対し、色度 $x=0.59$, $y=0.33$ の赤色光が33cd/m²の輝度で得られた。変換効率は33%であった。なお、ここで用いた赤色蛍光変換膜の吸収スペクトルは、図6と同様であった。

【0034】比較例1

実施例1で用いたローダミン系蛍光顔料0.2グラムを、印刷用メジウムとしてポリ塩化ビニル樹脂(分子量20,000)をシクロヘキサノンに溶かしたインキ2グラム(固形分40重量%)に溶解し、バーコート膜を作製して蛍光変換膜とした。この膜の厚さはマイクロメータにより測定したところ、40 μ mであった。次に製造例1で得られた青色発光有機EL素子(色度 $x=0.16$, $y=0.15$, 青色)を電圧7V, 電流密度4.2mA/cm²の条件で発光させ、これに上記蛍光変換膜をフロリ

ナート液を挟んで密着させて、発光素子とした。輝度計(ミノルタ社製, CS-100)により出力光を測定したところ、蛍光変換膜を重ねる前の青色光の輝度が100cd/m²であったのに対し、色度 $x=0.56$, $y=0.23$ の赤色光ではない光が、10cd/m²の低輝度で得られるのみであった。変換効率は10%であった。なお、ここで用いた蛍光変換膜の吸収スペクトルは、図7に示す。これより明らかに、青色領域に吸収、即ち、420~490nmにOD1.0以上の吸光度を有せず、有機EL素子の青色光を充分カットしていないことがわかる。また、有機EL素子の青色光から効果的にローダミン系蛍光顔料にエネルギー移動し得ず、再吸収させ得ないので、赤色光も得られず、変換効率も低いことがわかった。

【0035】比較例2

ローダミンBの4.2mgとポリビニルピロリジノン[PVP, 分子量約360,000]1.8gをジクロロメタン10ミリリットルに溶解してキャスト膜を作製し、赤色蛍光変換膜とした。この膜の厚さは、マイクロメータにより測定したところ、50 μ mであった。次に製造例1で得られた青色発光有機EL素子(色度 $x=0.16$, $y=0.15$ 青色)を電圧7V, 電流密度4.2mA/cm²の条件で発光させ、これに上記赤色蛍光変換膜、製造例2で得られた色度調整カラーフィルター膜の順にフロリナート液を挟んで密着させて、赤色発光素子とした。輝度計(ミノルタ社製, CS-100)により出力光を測定したところ、赤色蛍光変換膜及び色度調整膜を重ねる前の青色光の輝度が100cd/m²であったのに対し、色度 $x=0.56$, $y=0.28$ の赤色光が5cd/m²の輝度で得られた。変換効率は5%であった。これより、青色光をカットする赤色カラーフィルターを配置したため、赤色光は得られはしたが、有機EL素子の青色光から効果的にローダミン系蛍光顔料にエネルギー移動し得ず、再吸収させ得ないので、変換効率は極めて低いことがわかった。

【0036】

【発明の効果】本発明の赤色蛍光変換膜は、青色発光有機EL素子の発光色を、33%以上の高い変換効率で赤色光に変換することができ、また、この赤色蛍光変換膜と発光素子部とからなる本発明の赤色発光素子は、高い変換効率で赤色光を発生し、かつ安価で小型化、薄肉化が可能である。本発明の赤色発光素子は、例えばOA機器用バックライト、時計用バックライト、各種ディスプレイ用バックライト、自己発光型マルチカラーディスプレイなどに好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 各色の領域及び変換効率を示した色度座標図である。

【図2】 有機EL素子の発光スペクトル図である。

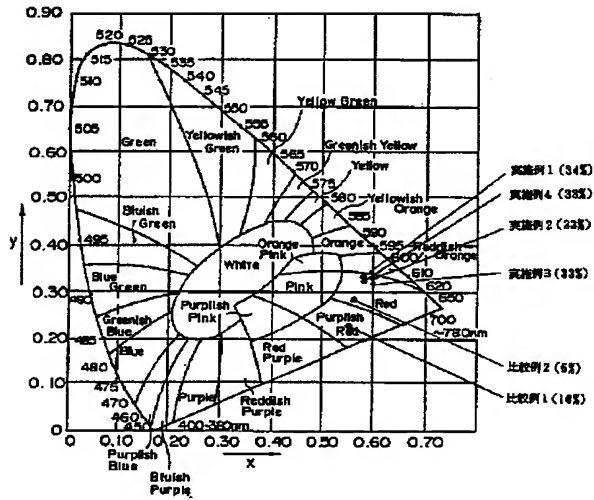
【図3】 色度調整用カラーフィルターの透過スペクト

ル図である。

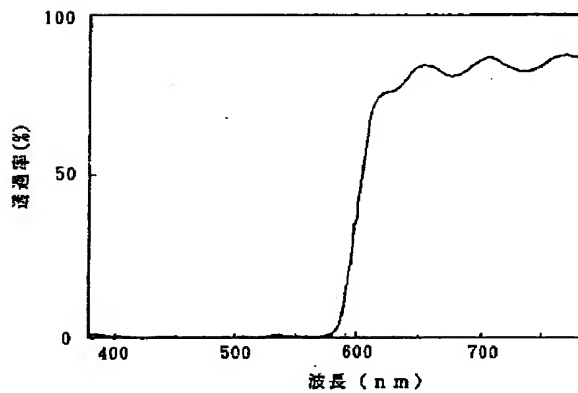
【図4】 実施例1の赤色発光スペクトル図である。

【図5】 実施例1の赤色蛍光変換膜の吸収スペクトル図である。

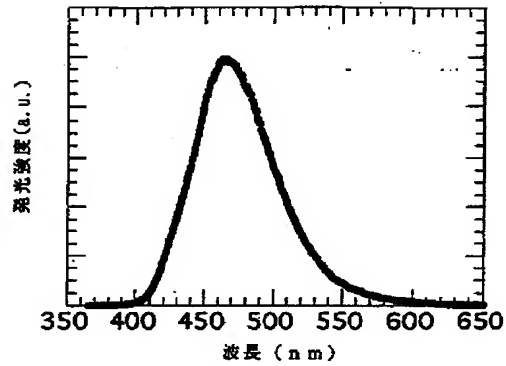
【図1】



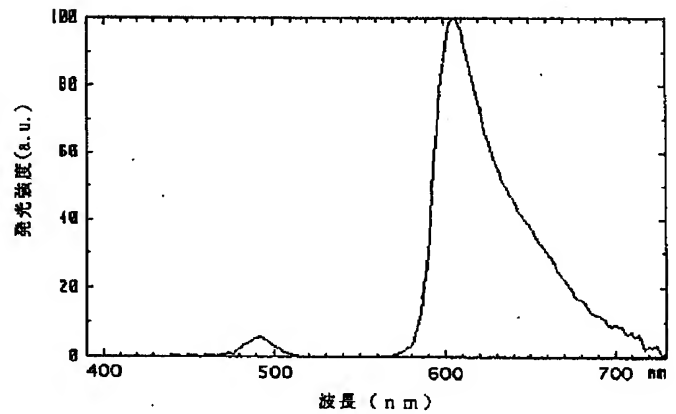
【図3】



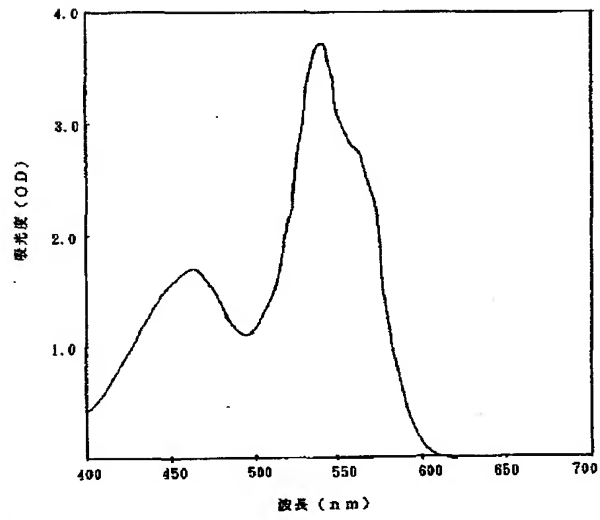
【図2】



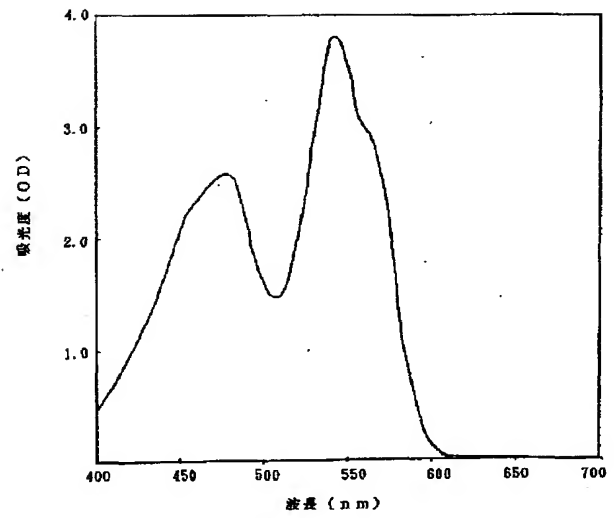
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

